

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/015802 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **H01M 8/10,**
C08J 5/22

[DE/DE]; Scheidener Strasse 2, 66679 Losheim am See
(DE). UENSAL, Oemer [TR/DE]; Südring 387, 55128
Mainz (DE). CALUNDANN, Gordon [US/US]; 1275
Rock Avenue, North Plainfield, NJ 07060 (US).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008461

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Juli 2003 (31.07.2003)

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst,
Gebäude F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR,
MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 35 358.1 2. August 2002 (02.08.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926
Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KIEFER, Joachim

(54) Title: PROTON-CONDUCTING POLYMER MEMBRANE COMPRISING A POLYMER WITH PHOSPHONIC ACID
GROUPS AND USE THEREOF IN FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: PROTONENLEITENDE POLYMERMEMBRAN UMFASSEND PHOSPHONSÄUREGRUPPEN ENTHAL-
TENDE POLYMERE UND DEREN ANWENDUNG IN BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to proton-conducting polymer membrane comprising a polymer with phosphonic acid groups which may be obtained by a method comprising the following steps: A) mixing vinylogous phosphonic acids with one or several aromatic tetra-amino compounds with one or several aromatic carboxylic acids, the esters, the acid halides or the acid anhydrides thereof which have at least two acid groups per carboxylic acid monomer and/or mixing of vinylogous phosphonic acids with one or several aromatic and/or heteroaromatic diaminocarboxylic acids, the esters, acid halides or acid anhydrides thereof, B) heating the mixture obtained in step (A) under an inert gas to up to 350 °C with formation of polyazol polymers, C) application of a layer to a support using the mixture from step (A) and/or (B) and D) polymerisation of the vinylogous phosphonic acid in the planar form obtained in step (C).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polymere erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte: A) Mischen von vinylhaltiger Phosphonsäure mit einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren, deren Estern, deren Säurehalogenide oder deren Säureanhydride, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, und/oder Mischen von vinylhaltiger Phosphonsäure mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, deren Estern, deren Säurehalogenide oder deren Säureanhydride, B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt (A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350 °C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren, C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt (A) und/oder (B) auf einem Träger, D) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde erhältlich gemäß Schritt (C) vorhandenen vinylhaltigen Phosphonsäure.

WO 2004/015802 A1

Beschreibung

Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polymere und deren Anwendung in Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polymere, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Eine Brennstoffzelle enthält üblicherweise einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden. Im Fall einer Brennstoffzelle wird einer der beiden Elektroden ein Brennstoff, wie Wasserstoffgas oder ein Methanol-Wasser-Gemisch, und der anderen Elektrode ein Oxidationsmittel, wie Sauerstoffgas oder Luft, zugeführt und dadurch chemische Energie aus der Brennstoffoxidation direkt in elektrische Energie umgewandelt. Bei der Oxidationsreaktion werden Protonen und Elektronen gebildet.

Der Elektrolyt ist für Wasserstoffionen, d.h. Protonen, aber nicht für reaktive Brennstoffe wie das Wasserstoffgas oder Methanol und das Sauerstoffgas durchlässig.

Eine Brennstoffzelle weist in der Regel mehrere Einzelzellen sogenannte MEE's (Membran-Elektroden-Einheit) auf, die jeweils einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden enthalten.

Als Elektrolyt für die Brennstoffzelle kommen Feststoffe wie Polymerelektrolytmembranen oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure zur Anwendung. In jüngster Zeit haben Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte für Brennstoffzellen Aufmerksamkeit erregt. Prinzipiell kann man zwischen 2 Kategorien von Polymermembranen unterscheiden.

Zu der ersten Kategorie gehören Kationenaustauschermembranen bestehend aus einem Polymergerüst welches kovalent gebunden Säuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthält. Die Sulfonsäuregruppe geht unter Abgabe eines Wasserstoffions in ein Anion über und leitet daher Protonen. Die Beweglichkeit des Protons und damit die Protonenleitfähigkeit ist dabei direkt an den Wassergehalt verknüpft. Durch die sehr gute Mischbarkeit von Methanol und Wasser weisen

solche Kationenaustauschermembranen eine hohe Methanolpermeabilität auf und sind deshalb für Anwendungen in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ungeeignet. Trocknet die Membran, z.B. in Folge hoher Temperatur, aus, so nimmt die Leitfähigkeit der Membran und folglich die Leistung der Brennstoffzelle drastisch ab. Die Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen enthaltend solche Kationenaustauschermembranen ist somit auf die Siedetemperatur des Wassers beschränkt. Die Befeuchtung der Brennstoffe stellt eine grosse technische Herausforderung für den Einsatz von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMBZ) dar, bei denen konventielle, sulfonierte Membranen wie z.B. Nafion verwendet werden.

So verwendet man als Materialien für Polymerelektrolytmembranen beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere. Das Perfluorsulfonsäurepolymer (wie z.B. Nafion) weist im allgemeinen ein Perfluorkohlenwasserstoffgerüst auf, wie ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluorvinyl, und eine daran gebundene Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe, wie eine Seitenkette mit einer an eine Perfluoralkylengruppe gebundenen Sulfonsäuregruppe.

Nachteil all dieser Kationenaustauschermembranen ist die Tatsache, dass die Membran befeuchtet werden muss, die Betriebstemperatur auf 100°C beschränkt ist, und die Membranen eine hohe Methanolpermeabilität aufweisen. Ursache für diese Nachteile ist der Leitfähigkeitsmechanismus der Membran, bei der der Transport der Protonen an den Transport des Wassermoleküls gekoppelt ist. Dies bezeichnet man als „Vehicle-Mechanismus“ (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Als zweite Kategorie sind Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden. So beschreibt WO96/13872 und die korrespondierende US-PS 5,525,436 ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen, bei dem ein basisches Polymer, wie Polybenzimidazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure usw., behandelt wird.

In *J. Electrochem. Soc.*, Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121-L123 wird die Dotierung eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure beschrieben.

Bei den im Stand der Technik bekannten basischen Polymermembranen wird die - zum Erzielen der erforderlichen Protonenleitfähigkeit - eingesetzte Mineralsäure (meist konzentrierte Phosphorsäure) üblicherweise nach der Formgebung der Polyazolfolie beigefügt. Das Polymer dient dabei als Träger für den Elektrolyten

bestehend aus der hochkonzentrierten Phosphorsäure. Die Polymermembran erfüllt dabei weitere wesentliche Funktionen insbesondere muss sie eine hohe mechanische Stabilität aufweisen und als Separator für die beiden eingangs genannten Brennstoffe dienen.

Wesentliche Vorteile einer solchen Phosphorsäure dotierten Membran ist die Tatsache, dass eine Brennstoffzelle, bei der eine derartige Polymerelektrolytmembran eingesetzt wird, bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne eine sonst notwendige Befeuchtung der Brennstoffe betrieben werden kann. Dies liegt in der Eigenschaft der Phosphorsäure begründet die Protonen ohne zusätzliches Wasser mittels des sog. Grotthus Mechanismus transportieren zu können (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C ergeben sich weitere Vorteile für das Brennstoffzellensystem. Zum Einen wird die Empfindlichkeit des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark verringert. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des wasserstoffreichen Gases aus Kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Erdgas, Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von Methanol. Typischerweise muss der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen <100°C kleiner als 100 ppm sein. Bei Temperaturen im Bereich 150-200° können jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et. al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001,31, 773-779). Dies führt zu wesentlichen Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

Ein grosser Vorteil von Brennstoffzellen ist die Tatsache, dass bei der elektrochemischen Reaktion die Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei an der Kathode Wasser. Als Nebenprodukt bei der elektrochemischen Reaktion entsteht also Wärme. Für Anwendungen bei denen nur der Strom zum Antrieb von Elektromotoren genutzt wird, wie z.B. für Automobilanwendungen, oder als vielfältiger Ersatz von Batteriesystemen muss die Wärme abgeführt werden, um ein Überhitzen des Systems zu vermeiden. Für die Kühlung werden dann zusätzliche, Energie verbrauchende Geräte notwendig, die den elektrischen Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle weiter verringern. Für stationäre Anwendungen wie zur zentralen oder dezentralen Erzeugung von Strom und Wärme lässt sich die Wärme effizient durch vorhandene Technologien wie z.B. Wärmetauscher nutzen. Zur Steigerung der Effizienz werden dabei hohe Temperaturen angestrebt. Liegt die

Betriebstemperatur oberhalb 100°C und ist die Temperaturdifferenz zwischen der Umgebungstemperatur und der Betriebstemperatur groß, so wird es möglich das Brennstoffzellensystem effizienter zu kühlen beziehungsweise kleine Kühlflächen zu verwenden und auf zusätzliche Geräte zu verzichten im Vergleich zu Brennstoffzellen, die aufgrund der Membranbefeuchtung bei unter 100°C betrieben werden müssen.

Neben diesen Vorteilen weist ein solches Brennstoffzellensystem jedoch auch Nachteile auf. So ist die Haltbarkeit von Phosphorsäure dotierten Membranen relativ begrenzt. Hierbei wird die Lebensdauer insbesondere durch einen Betrieb der Brennstoffzelle unterhalb von 100°C, beispielsweise bei 80°C deutlich herabgesetzt. In diesem Zusammenhang ist jedoch festzuhalten, dass beim An- und Abfahren der Zellen die Brennstoffzelle bei diese Temperaturen betrieben werden muss.

Des weiteren ist die Herstellung von Phosphorsäure dotierten Membranen relativ teuer, da üblich zunächst ein Präpolymer gebildet wird, welches anschließend mit Hilfe eines Lösungsmittels zu einer Folie gegossen wird. Nach der Trocknung der Folie wird diese in einem letzten Schritt mit einer Säure dotiert.

Darüber hinaus stellt auch die relativ geringe mechanische Stabilität einer mit Phosphorsäure dotierten Polyazolfolie ein Problem dar. So kann die Membran durch den Druck, der durch das als Brennstoff dienende, in die Brennstoffzelle strömende Gas erzeugt wird, beschädigt werden, falls die mechanische Stabilität zu gering ist.

Des weiteren ist die Leistungsfähigkeit, beispielsweise die Leitfähigkeit von bekannten Membranen relativ begrenzt.

Weiterhin können die bekannten mit Phosphorsäure dotierten Membranen nicht in der sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMBZ) eingesetzt werden. Derartige Zellen sind jedoch von besonderem Interesse, da ein Methanol-Wasser-Gemisch als Brennstoff eingesetzt wird. Wird eine bekannte Membran auf Basis von Phosphorsäure verwendet, so versagt die Brennstoffzelle nach einer recht kurzen Zeit.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neuartige Polymerelektrolytmembran bereitzustellen, die die zuvor dargelegten Aufgaben löst. Insbesondere soll so die Betriebstemperatur von <0°C bis auf 200°C ausgeweitet werden können, ohne dass die Lebensdauer der Brennstoffzelle sehr stark herabgesetzt werden würde.

Weiterhin sollte eine Polymerelektrolytmembran zur Verfügung gestellt werden, die in vielen verschiedenen Brennstoffzellen eingesetzt werden kann. So soll sich die Membran insbesondere für Brennstoffzellen eignen, die reinen Wasserstoff sowie zahlreiche kohlenstoffhaltige Brennstoffe insbesondere Erdgas, Benzin, Methanol und Biomasse als Energiequelle nutzen. Insbesondere soll die Membran in einer Wasserstoffbrennstoffzelle und in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMBZ) eingesetzt werden können.

Des weiteren soll eine erfindungsgemäße Membran kostengünstig und einfach hergestellt werden können. Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung Polymerelektrolytmembranen zu schaffen, die eine hohe Leistungsfähigkeit, insbesondere eine hohe Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich zeigen. Hierbei sollte die Leitfähigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt werden.

Des weiteren sollte eine Polymerelektrolytmembran geschaffen werden, die eine hohe mechanische Stabilität, beispielsweise einen hohen E-Modul, eine hohe Reißfestigkeit und eine hohe Bruchzähigkeit aufweist.

Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Membran zur Verfügung zu stellen, die auch im Betrieb eine geringe Durchlässigkeit gegen die verschiedensten Brennstoffe, wie beispielsweise Wasserstoff oder Methanol aufweisen

Gelöst werden diese Aufgaben durch eine protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polymere mit allen Merkmalen des Anspruchs 1. Des weiteren bietet eine Elektrode mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen mit allen Merkmalen des Anspruchs 20 eine Lösung der zugrundeliegenden Aufgabe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polymere erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von vinylhaltiger Phosphonsäure mit einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren, deren Estern, deren Säurehalogenide oder deren Säureanhydride, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, und/oder Mischen von vinylhaltiger Phosphonsäure mit einer oder mehreren

- aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, deren Estern, deren Säurehalogenide oder deren Säureanhydride,
- B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
 - C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
 - D) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde erhältlich gemäß Schritt C) vorhandenen vinylhaltigen Phosphonsäure.

Eine erfindungsgemäße Membran zeigt über einen großen Temperaturbereich eine hohe Leitfähigkeit, die auch ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt wird. Des weiteren kann eine Brennstoffzelle, die mit einer erfindungsgemäßen Membran ausgestattet ist, auch bei tiefen Temperaturen, beispielsweise bei 80°C betrieben werden, ohne dass hierdurch die Lebensdauer der Brennstoffzelle sehr stark herabgesetzt wird.

Eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran besitzt eine sehr geringe Methanolpermeabilität und eignet sich insbesondere für den Einsatz in einer DMBZ. Somit ist ein dauerhafter Betrieb einer Brennstoffzelle mit einer Vielzahl von Brennstoffen wie Wasserstoff, Erdgas, Benzin, Methanol oder Biomasse möglich.

Des weiteren kann eine erfindungsgemäße Membran einfach und kostengünstig hergestellt werden. So kann insbesondere auf große Mengen an teuren und gesundheitsschädlichen Lösungsmitteln, wie Dimethylacetamid verzichtet werden.

Darüber hinaus zeigen Membranen der vorliegenden Erfindung eine hohe mechanische Stabilität, insbesondere einen hohen E-Modul, eine hohe Reißfestigkeit und eine hohe Bruchzähigkeit. Des weiteren zeigen diese Membranen eine überraschend lange Lebensdauer.

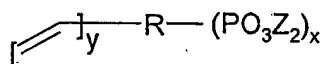
Vinylhaltige Phosphonsäuren sind in der Fachwelt bekannt. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und mindestens eine Phosphonsäuregruppe aufweisen. Vorzugsweise weisen die zwei Kohlenstoffatome, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bilden, mindestens zwei, vorzugsweise 3 Bindungen zu Gruppen auf, die zu einer geringen sterischen Hinderung der Doppelbindung führen. Zu diesen Gruppen gehören unter anderem Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Fluoratome. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ergibt sich die Polyvinylphosphonsäure aus dem

Polymerisationsprodukt, das durch Polymerisation der Vinylhaltigen Phosphonsäure allein oder mit weiteren Monomeren und/oder Vernetzern erhalten wird.

Die Vinylhaltige Phosphonsäure kann ein, zwei, drei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen umfassen. Des weiteren kann die Vinylhaltige Phosphonsäure ein, zwei, drei oder mehr Phosphonsäuregruppen enthalten.

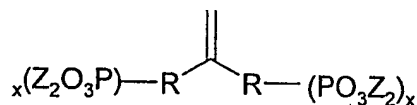
Im allgemeinen enthält die Vinylhaltige Phosphonsäure 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome.

Bei der in Schritt A) verwendeten vinylhaltigen Phosphonsäure handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel



worin

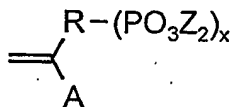
- R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
 - Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
 - x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
 - y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- und/oder der Formel



worin

- R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet und/oder der Formel



worin

- A eine Gruppe der Formeln COOR^2 , CN , CONR^2 , OR^2 und/oder R^2 darstellt, worin R^2 Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, $-\text{OH}$, COOZ , $-\text{CN}$, NZ_2 substituiert sein können
- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, $-\text{OH}$, COOZ , $-\text{CN}$, NZ_2 substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

Zu den bevorzugten Vinylhaltigen Phosphonsäuren gehören unter anderem Alkene, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie Ethenphosphonsäure, Propenphosphonsäure, Butenphosphonsäure; Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie beispielsweise 2-Phosphonomethyl-acrylsäure, 2-Phosphonomethyl-methacrylsäure, 2-Phosphonomethyl-acrylsäureamid und 2-Phosphonomethyl-methacrylsäureamid.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylphosphonsäure (Ethenphosphonsäure), wie diese beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt. Eine bevorzugte Vinylphosphonsäure weist eine Reinheit von mehr als 70%, insbesondere 90 % und besonders bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

Die Vinylhaltigen Phosphonsäuren können des weiteren auch in Form von Derivaten eingesetzt werden, die anschließend in die Säure überführt werden können, wobei die Überführung zur Säure auch in polymerisiertem Zustand erfolgen kann. Zu diesen Derivaten gehören insbesondere die Salze, die Ester, die Amide und die Halogenide der Vinylhaltigen Phosphonsäuren.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung umfasst vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, insbesondere mindestens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, vinylhaltige Phosphonsäure.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung kann zusätzlich noch weitere organische und/oder anorganische Lösungsmittel enthalten. Zu den organischen Lösungsmitteln gehören insbesondere polar aprotische Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Ester, wie Ethylacetat, und polar protische Lösungsmittel, wie Alkohole, wie Ethanol, Propanol, Isopropanol und/oder Butanol. Zu den anorganischen Lösungsmitteln zählen insbesondere Wasser, Phosphorsäure und Polyphosphorsäure.

Diese können die Verarbeitbarkeit positiv beeinflussen. Insbesondere kann durch Zugabe des organischen Lösungsmittels die Löslichkeit von Polymeren verbessert werden, die beispielsweise in Schritt B) gebildet werden. Der Gehalt an vinylhaltiger Phosphonsäure in solchen Lösungen beträgt im allgemeinen mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 97 Gew.-%.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich um Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren oder deren Estern, deren Anhydride oder deren Säurehalogenide, insbesondere deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfasst gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-

Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluormethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride. Bei den aromatischen Tri-, tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tricarbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Diaminbenzoesäure und deren Mono- und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

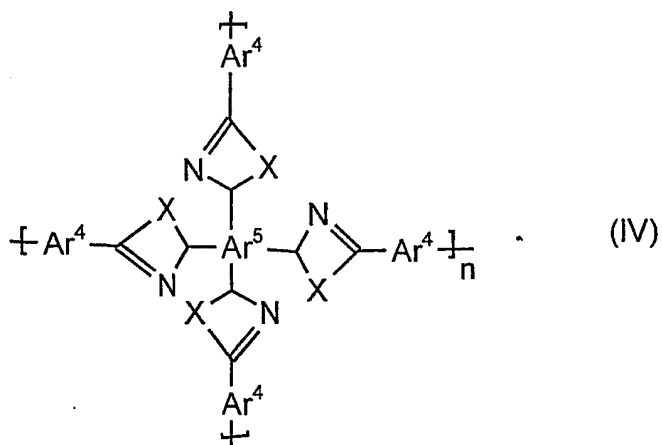
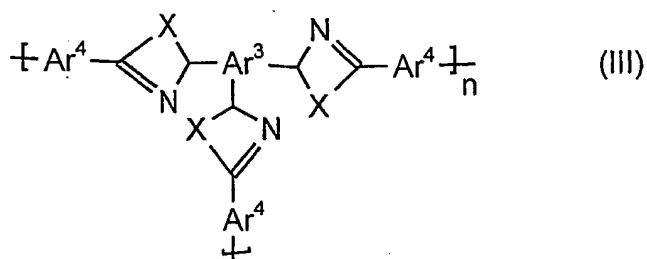
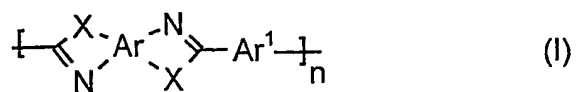
Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluormethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

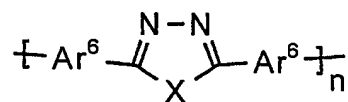
Soll ein möglichst hohes Molekulargewicht erzielt werden, so liegt das Molverhältnis von Carbonsäuregruppen zu Aminogruppen bei der Umsetzung von Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, vorzugsweise in der Nähe von 1:2.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung umfasst vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-% Monomere zur Herstellung von Polyazolen.

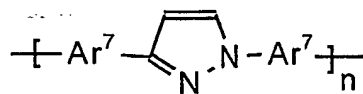
Das in Schritt B) gebildete Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder

(XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX)
und/oder (XXI) und/oder (XXII)

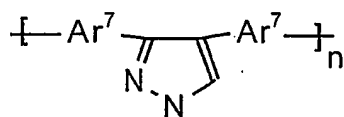




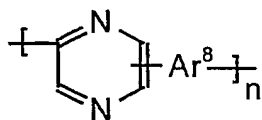
(V)



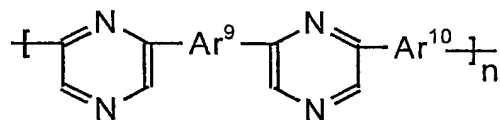
(VI)



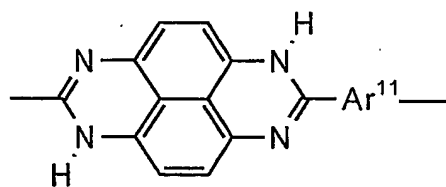
(VII)



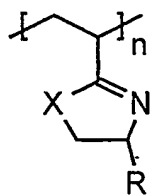
(VIII)



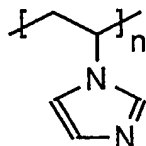
(IX)



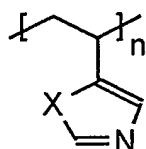
(X)



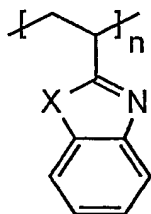
(XI)



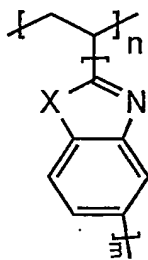
(XII)



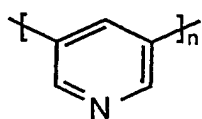
(XIII)



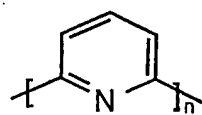
(XIV)



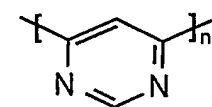
(XV)



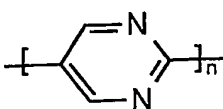
(XVI)



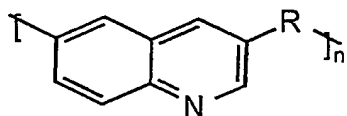
(XVII)



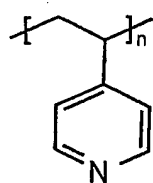
(XVIII)



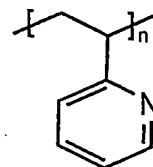
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht mit der Maßgabe, dass R in Formel XX eine divalente Gruppe ist, und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-

Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹ beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹ ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

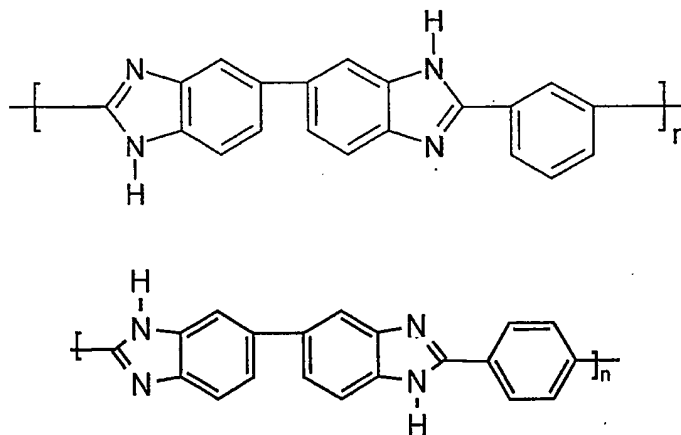
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

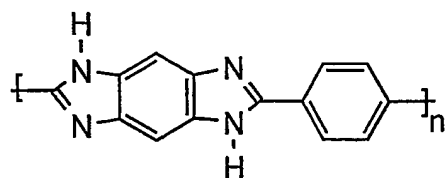
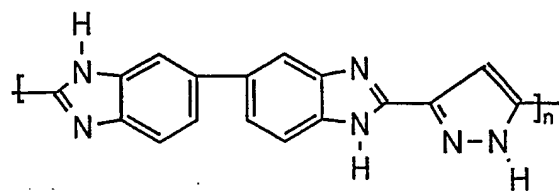
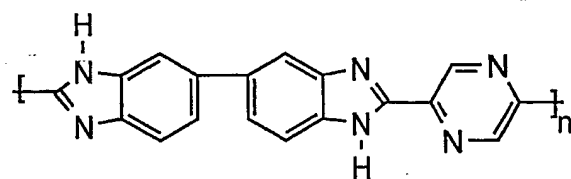
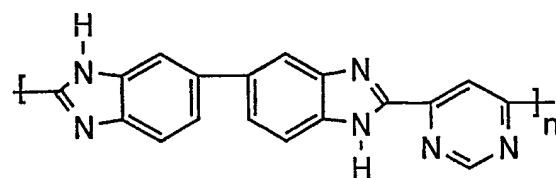
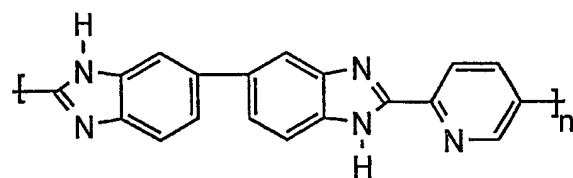
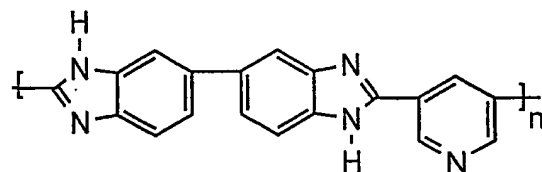
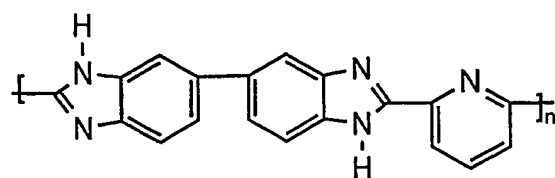
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

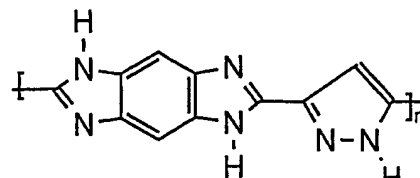
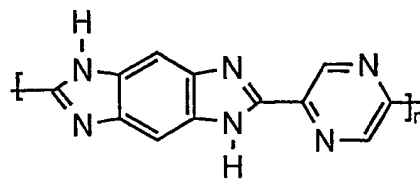
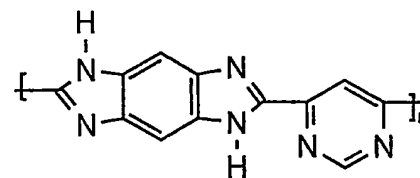
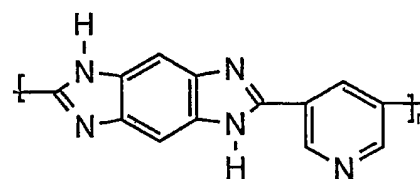
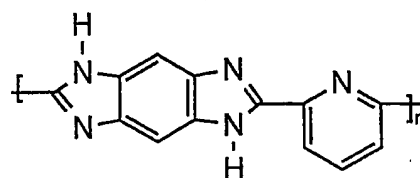
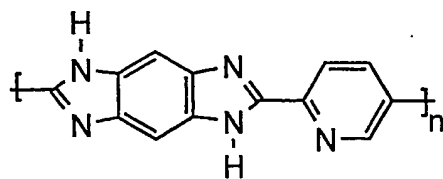
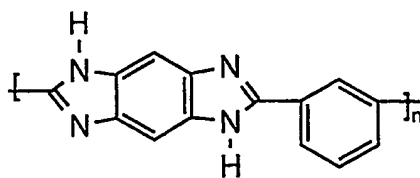
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

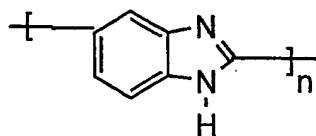
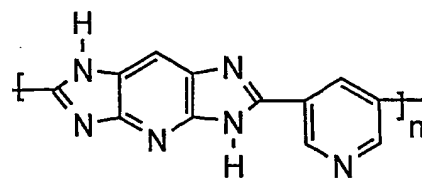
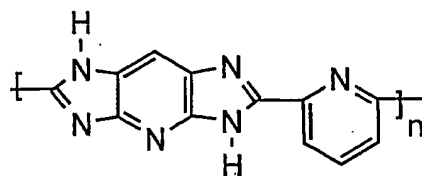
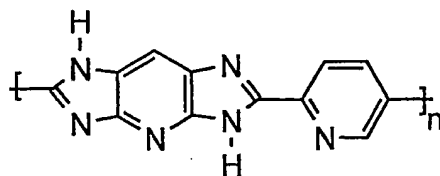
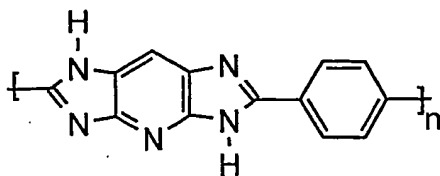
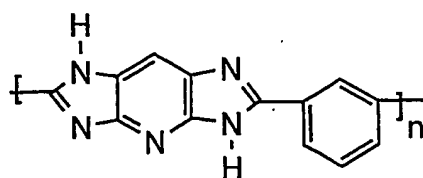
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

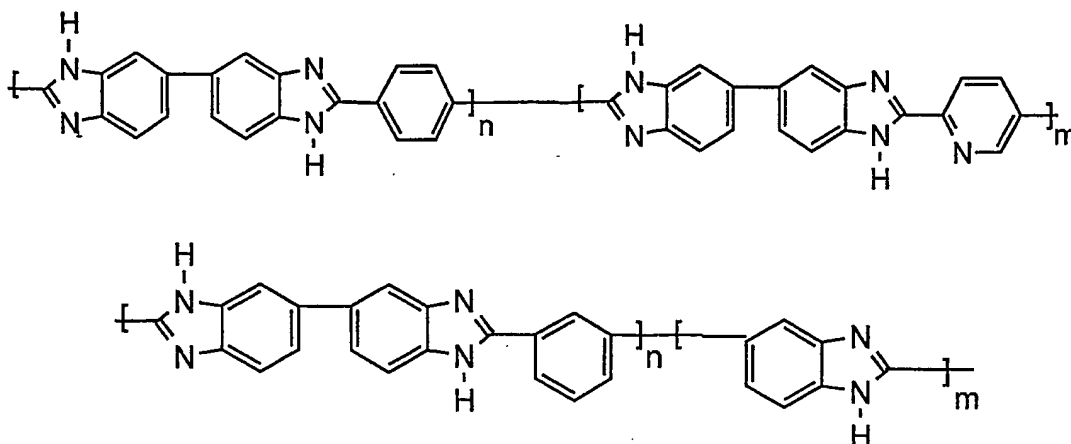
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:











wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die mittels des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich im allgemeinen durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese vorzugsweise mindestens 0,2 dl/g, bevorzugt 0,7 bis 10 dl/g, insbesondere 0,8 bis 5 dl/g.

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

Die in Schritt A) erhaltene Mischung wird gemäß Schritt B) auf eine Temperatur von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, insbesondere bis zu 200°C und bevorzugt im Bereich von 100°C bis 250°C und besonders bevorzugt im Bereich von 100°C bis 200°C erhitzt. Hierbei wird ein Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder ein Edelgas, wie Neon, Argon, eingesetzt.

Der Schritt B) dient zur Umsetzung der Carbonsäuregruppen mit den Aminogruppen. Bei dieser Reaktion wird Wasser freigesetzt. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird das in Schritt B) gebildete Wasser aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt. Methoden sind in der Fachwelt weit verbreitet. Beispielsweise kann das Wasser abdestilliert werden. Des weiteren kann das Wasser durch Trockenmittel gebunden werden. Je nach Art des Trockenmittels kann dieses in der Reaktionsmischung verbleiben oder von der Reaktionsmischung

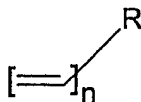
abgetrennt werden. Als Trockenmittel kann unter anderem Phosphorpentoxid (P_2O_5) oder Kieselgel eingesetzt werden.

In einer Variante des Verfahrens kann die Erwärmung gemäß Schritt B) nach der Bildung eines flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgen.

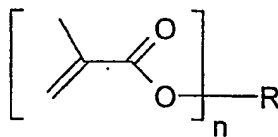
In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können zur Vernetzung befähigte Monomere eingesetzt werden. Je nach Temperaturstabilität des Monomeren können diese der Mischung gemäß Schritt A) oder nach der Herstellung der Polyazole gemäß Schritt B) beigelegt werden. Darüber hinaus können die zur Vernetzung befähigten Monomere auch auf das flächige Gebildes gemäß Schritt C) aufgebracht werden.

Bei den zur Vernetzung befähigten Monomeren handelt es sich insbesondere um Verbindungen, die mindestens 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt werden Diene, Triene, Tetraene, Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate, Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate.

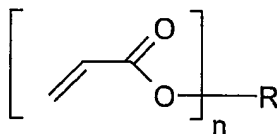
Besonders bevorzugt sind Diene, Triene, Tetraene der Formel



Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate der Formel



Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate der Formel



worin

- R eine C1-C15-Alkylgruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe, NR' , $-\text{SO}_2$, PR' , $\text{Si}(\text{R}')_2$ bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits substituiert sein können,
- R' unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet und
- n mindestens 2 ist.

Bei den Substituenten des vorstehenden Restes R handelt es sich vorzugsweise um Halogen, Hydroxyl, Carboxy, Carboxyl, Carboxylester, Nitrile, Amine, Silyl, Siloxan Reste.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetra- und Polyethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, Glycerindimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylpropantrimethacrylat, Epoxyacrylate, beispielsweise Ebacryl, N' ,N-Methylenbisacrylamid, Carbinol, Butadien, Isopren, Chloropren, Divinylbenzol und/oder Bisphenol-A-dimethylacrylat. Diese Verbindungen sind beispielsweise von Sartomer Company Exton, Pennsylvania unter den Bezeichnungen CN-120, CN104 und CN-980 kommerziell erhältlich.

Der Einsatz von Vernetzern ist optional, wobei diese Verbindungen üblich im Bereich zwischen 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der vinylhaltigen Phosphonsäure, eingesetzt werden können.

Die in Schritt A) erzeugte Mischung des Polymeren kann eine Lösung darstellen, wobei in dieser Mischung auch noch dispergiertes oder suspendiertes Polymer enthalten sein kann.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören unter anderem Polyolefine, wie Poly(chloropren), Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(p-xylylen), Polyarylmethylen, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidfluorid, Polyhexafluorpropylen, Polyethylen-tetrafluorethylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrolein, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polycyanacrylate,

Polymethacrylimid, Cycloolefinische Copolymere, insbesondere aus Norbornen;
 Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise
 Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polyepichlorhydrin,
 Polytetrahydrofuran, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Polyetheretherketon,
 Polyetherketonketon, Polyetheretherketonketon, Polyetherketonetherketonketon,
 Polyester, insbesondere Polyhydroxyessigsäure, Polyethylenterephthalat,
 Polybutylenterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxypropionsäure,
 Polypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton, Furan-Harze, Phenol-Aryl-
 Harze, Polymalonsäure, Polycarbonat;
 Polymere C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether,
 Polyphenylensulfid, Polyethersulfon, Polysulfon, Polyetherethersulfon,
 Polyaryethersulfon, Polyphenylensulfon, Polyphenylensulfidsulfon,
 Poly(phenylsulfid-1,4-phenylen);
 Polymere C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise
 Polyimine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyetherimide, Poly(trifluoro-methyl-
 bis(phthalimid)-phenyl, Polyanilin, Polyaramide, Polyamide, Polyhydrazide,
 Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazoletherketon, Polyharnstoffe, Polyazine;
 Flüssigkristalline Polymere, insbesondere Vectra sowie
 Anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane,
 Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann beispielsweise bei Schritt A), Schritt B), Schritt C) und/oder Schritt D) erfolgen. Des weiteren können diese Additive, falls diese in flüssiger Form vorliegen, auch nach der Polymerisation gemäß Schritt D) beigelegt werden.

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 ,
 RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,

Phosphate wie $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$,
 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
 CsH_2PO_4 , CaHPO_4 , MgHPO_4 , HSbP_2O_8 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,
 Polysäure wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 ,
 HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HNbO_3 , HTiNbO_5 ,
 HTiTaO_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4

Selenide und Arsenide wie $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 ,
 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$,

Oxide wie	Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3
Silikate wie	Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-Montmorillonite
Säuren wie	HClO_4 , SbF_5
Füllstoffe wie	Carbide, insbesondere SiC , Si_3N_4 , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Diese Additive können in der protonenleitenden Polymermembran in üblichen Mengen enthalten sein, wobei jedoch die positiven Eigenschaften, wie hohe Leitfähigkeit, hohe Lebensdauer und hohe mechanische Stabilität der Membran durch Zugabe von zu großen Mengen an Additiven nicht allzu stark beeinträchtigt werden sollten. Im allgemeinen umfaßt die Membran nach der Polymerisation gemäß Schritt D) höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% Additive.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure-Additive (vorzugsweise 0,1-20 Gew.-%, bevorzugt 0,2-15 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,2-10 Gew.-%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluomethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat, Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat, Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat, Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat, Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat, Perfluorosulfonimide und Nafion.

Die Bildung des flächigen Gebildes gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrusion) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Dementsprechend ist die Mischung zur Bildung eines flächigen Gebildes geeignet. Die Mischung kann dementsprechend eine Lösung oder eine Suspension darstellen, wobei der Anteil der schlechtlöslichen Bestandteile auf Mengen beschränkt ist, die die Bildung flächiger Gebilde erlauben. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zu diesen Trägern gehören insbesondere Folien aus Polyethylenterephthalat (PET), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, Polyimiden, Polyphenylensulfiden (PPS) und Polypropylen (PP).

Zur Einstellung der Viskosität kann die Mischung gegebenenfalls mit Wasser und/oder einem leicht verdampfbaren organischen Lösungsmittel versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

Die Dicke des flächigen Gebildes beträgt im allgemeinen zwischen 15 und 2000 μm , vorzugsweise zwischen 30 und 1500 μm , insbesondere zwischen 50 und 1200 μm , ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Polymerisation der vinylhaltigen Phosphonsäure in Schritt D) erfolgt vorzugsweise radikalisch. Die Radikalbildung kann thermisch, photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch erfolgen.

Beispielsweise kann eine Starterlösung, die mindestens eine zur Bildung von Radikalen befähigte Substanz enthält, nach der Erwärmung der Lösung und/oder Dispersion gemäß Schritt B) der Mischung beigelegt werden. Des weiteren eine Starterlösung auf das nach Schritt C) erhaltene flächige Gebilde aufgebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.

Geeignete Radikalbildner sind unter anderem Azoverbindungen, Peroxyverbindungen, Persulfatverbindungen oder Azoamidine. Nicht limitierende Beispiele sind Dibenzoylperoxid, Dicumolperoxid, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidcarbonat, Bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxidcarbonat, Dikaliumpersulfat, Ammoniumperoxidisulfat, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN), 2,2'-Azobis-(isobuttersäureamidin)hydrochlorid, Benzpinakol, Dibenzyl-derivate, Methylethylenketonperoxid, 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, Methylethylenketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxid, Didecanoylperoxid,

tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, tert.-Butylperoxyacetat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, sowie die von der Firma DuPont unter dem Namen @Vazo, beispielsweise @Vazo V50 und @Vazo WS erhältlichen Radikalbildner.

Des weiteren können auch Radikalbildner eingesetzt werden, die bei Bestrahlung Radikale bilden. Zu den bevorzugten Verbindungen gehören unter anderem α,α -Diethoxyacetophenon (DEAP, Upjon Corp), n-Butylbenzoinether (@Trigonal-14, AKZO) und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (@Ilgacure 651) und 1-Benzoylcyclohexanol (@Ilgacure 184), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (@Ilgacure 819) und 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-phenylpropan-1-on (@Ilgacure 2959), die jeweils von der Fa. Ciba Geigy Corp. kommerziell erhältlich sind.

Üblicherweise werden zwischen 0,0001 und 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 3 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der vinylhaltigen Phosphonsäure) an Radikalbildner zugesetzt. Die Menge an Radikalbildner kann je nach gewünschten Polymerisationsgrad variiert werden.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 400 nm erfolgen. Diese Polymerisationsmethode ist an sich bekannt und beispielsweise in Hans Joerg Elias, Makromolekulare Chemie, 5. Auflage, Band 1, s.492-511; D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. W. M Jacobs, P. de Mayo, W. R. Ware, Photochemistry-An Introduction, Academic Press, New York und M.K.Mishra, Radical Photopolymerization of Vinyl Monomers, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. Phys. C22(1982-1983) 409 beschrieben.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen erzielt werden. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Membran mit einer Strahlungsdosis im Bereich von 1 bis 300 kGy, bevorzugt von 3 bis 200 kGy und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 100 kGy bestrahlt.

Die Polymerisation der vinylhaltigen Phosphonsäure in Schritt D) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur (20°C) und kleiner 200°C, insbesondere bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 50°C und 120°C. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Die Polymerisation führt zu einer Verfestigung des flächigen Gebildes, wobei diese Verfestigung durch Mikrohärtemessung verfolgt werden kann. Vorzugsweise beträgt die durch die Polymerisation bedingte Zunahme der Härte mindestens 20%, bezogen auf die Härte des in Schritt B) erhaltenen flächigen Gebildes.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Membranen eine hohe mechanische Stabilität auf. Diese Größe ergibt sich aus der Härte der Membran, die mittels Mikrohärtemessung gemäss DIN 50539 bestimmt wird. Dazu wird die Membran mit einem Vickersdiamant innerhalb von 20 s sukzessive bis zu einer Kraft von 3 mN belastet und die Eindringtiefe bestimmt. Demnach beträgt die Härte bei Raumtemperatur mindestens 0,01 N/mm², bevorzugt mindestens 0,1 N/mm² und ganz besonders bevorzugt mindestens 1 N/mm², ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. In der Folge wird die Kraft während 5 s konstant bei 3 mN gehalten und das Kriechen aus der Eindringtiefe berechnet. Bei bevorzugten Membranen beträgt das Kriechen C_{HU} 0,003/20/5 unter diesen Bedingungen weniger als 20%, bevorzugt weniger als 10% und ganz besonders bevorzugt weniger als 5%. Der mittels Mikrohärtemessung bestimmte Modul beträgt Y_{HU} mindestens 0,5 MPa, insbesondere mindestens 5 MPa und ganz besonders bevorzugt mindestens 10 MPa, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Je nach gewünschten Polymerisationsgrad ist das flächige Gebilde, welches nach der Polymerisation erhalten wird, eine selbsttragende Membran. Bevorzugt beträgt der Polymerisationsgrad mindestens 2, insbesondere mindestens 5, besonders bevorzugt mindestens 30 Wiederholeinheiten, insbesondere mindestens 50 Wiederholeinheiten, ganz besonders bevorzugt mindestens 100 Wiederholeinheiten. Dieser Polymerisationsgrad bestimmt sich über das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n , das durch GPC-Methoden ermittelt werden kann. Aufgrund

der Probleme die in der Membran enthaltene Polyvinylphosphonsäure ohne Abbau zu isolieren, wird dieser Wert anhand einer Probe bestimmt, die durch Polymerisation von Vinylphosphonsäure ohne Lösungsmittel und ohne Zusatz von Polymer durchgeführt wird. Hierbei wird der Gewichtsanteil an Vinylphosphonsäure und an Radikalstarter im Vergleich zu den Verhältnissen nach Lösen der Membran konstant gehalten. Der Umsatz, der bei einer Vergleichspolymerisation erzielt wird, ist vorzugsweise größer oder gleich 20%, insbesondere größer oder gleich 40% und besonders bevorzugt größer oder gleich 75%, bezogen auf die eingesetzte vinylhaltige Phosphonsäure:

Die Polymerisation in Schritt D) kann zu einer Abnahme der Schichtdicke führen. Vorzugsweise beträgt die Dicke der selbsttragenden Membran zwischen 15 und 1000 μm , vorzugsweise zwischen 20 und 500 μm , insbesondere zwischen 30 und 250 μm .

Vorzugsweise ist die gemäß Schritt D) erhaltene Membran selbsttragend, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Im Anschluss an die Polymerisation gemäß Schritt D) kann die Membran thermisch, photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch an der Oberfläche vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich.

Gemäß einem besonderen Aspekt kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Vorzugsweise erfolgt die thermische Vernetzung in Gegenwart von Sauerstoff. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) und/oder UV-Licht erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei vorzugsweise zwischen 5 und 200 kGy, insbesondere 10 bis 100 kGy. Die Bestrahlung kann an Luft oder unter Inertgas erfolgen. Hierdurch werden

die Gebrauchseigenschaften der Membran, insbesondere deren Haltbarkeit verbessert.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Membran mindestens 3 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 7 Gew.-% Phosphor (als Element), bezogen auf das Gesamtgewicht der Membran. Der Anteil an Phosphor kann über eine Elementaranalyse bestimmt werden. Hierzu wird die Membran bei 110°C für 3 Stunden im Vakuum (1 mbar) getrocknet.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten undotierten Polymermembranen bereits eine intrinsische Leitfähigkeit. Diese begründet sich insbesondere durch vorhandenen Phosphonsäuregruppen enthaltende Polymere.

Die Eigenleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Membran beträgt mindestens 0,001 S/cm, bevorzugt mindestens 10 mS/cm, insbesondere mindestens 20 mS/cm bei einer Temperatur von 120°C.

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Die Durchtritts-Stromdichte beträgt bei Betrieb mit 0,5 M Methanollösung und 90°C in einer so genannten flüssigen Direktmethanolbrennstoffzelle vorzugsweise weniger als 100 mA/cm², insbesondere weniger als 70 mA/cm² besonders bevorzugt weniger als 50 mA/cm² und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 mA/cm². Die Durchtritts-Stromdichte beträgt bei Betrieb mit einer 2 M Methanollösung und 160°C in einer so genannten gasförmigen Direktmethanolbrennstoffzelle vorzugsweise weniger als 100 mA/cm², insbesondere weniger als 50 mA/cm² ganz besonders bevorzugt weniger als 10 mA/cm².

Zur Bestimmung der Durchtritts-Stromdichte (cross over current density) wird die Kohlendioxidmenge, die an der Kathode freigesetzt wird, mittels eines CO₂-Sensors gemessen. Aus dem so erhaltenen Wert der CO₂-Menge wird, wie von P. Zelenay, S.C. Thomas, S. Gottesfeld in S. Gottesfeld, T.F. Fuller „Proton Conducting Membrane Fuel Cells II“ ECS Proc. Vol. 98-27 S. 300-308 beschrieben, die Durchtritts-Stromdichte berechnet.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen intrinsisch leitfähigen Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils können die Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen, insbesondere in DMBZ-Brennstoffzellen (Direkt-Methanol-Brennstoffzelle), verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Die Membran-Elektroden-Einheit weist eine hohe Leistungsfähigkeit auch bei einem geringen Gehalt an katalytisch aktiven Substanzen, wie beispielsweise Platin, Ruthenium oder Palladium, auf. Hierzu können mit einer katalytisch aktiven Schicht versehene Gasdiffusionslagen eingesetzt werden.

Die Gasdiffusionslage zeigt im allgemeinen eine Elektronenleitfähigkeit. Üblich werden hierfür flächige, elektrisch leitende und säureresistente Gebilde eingesetzt. Zu diesen gehören beispielsweise Kohlefaser-Papiere, graphitisierte Kohlefaser-Papiere, Kohlefasergewebe, graphitisierte Kohlefasergewebe und/oder flächige Gebilde, die durch Zugabe von Ruß leitfähig gemacht wurden.

Die katalytisch aktive Schicht enthält eine katalytisch aktive Substanz. Zu diesen gehören unter anderem Edelmetalle, insbesondere Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und/oder Ruthenium. Diese Substanzen können auch in Form von

Legierungen unter einander eingesetzt werden. Des weiteren können diese Substanzen auch in Legierung mit unedlen Metallen, wie beispielsweise Cr, Zr, Ni, Co und/oder Ti verwendet werden. Darüber hinaus können auch die Oxide der zuvor genannten Edelmetalle und/oder unedlen Metalle eingesetzt werden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die katalytisch aktiven Verbindungen in Form von Partikeln eingesetzt, die vorzugsweise eine Größe im Bereich von 1 bis 1000 nm, insbesondere 10 bis 200 nm und bevorzugt 20 bis 100 nm aufweisen.

Des weiteren kann die katalytisch aktive Schicht übliche Additive enthalten. Hierzu gehören unter anderem Fluorpolymere wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE) und oberflächenaktive Substanzen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsverhältnis von Fluorpolymer zu Katalysatormaterial, umfassend mindestens ein Edelmetall und gegebenenfalls ein oder mehrere Trägermaterialien, größer als 0,1, wobei dieses Verhältnis vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,6 liegt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Katalysatorschicht eine Dicke im Bereich von 1 bis 1000 μm , insbesondere von 5 bis 500, vorzugsweise von 10 bis 300 μm auf. Dieser Wert stellt einen Mittelwert dar, der durch Messung der Schichtdicke im Querschnitt von Aufnahmen bestimmt werden kann, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erhalten werden können.

Nach einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Edelmetallgehalt der Katalysatorschicht 0,1 bis 10,0 mg/cm^2 , vorzugsweise 0,2 bis 6,0 mg/cm^2 und besonders bevorzugt 0,3 bis 3,0 mg/cm^2 . Diese Werte können durch Elementaranalyse einer flächigen Probe bestimmt werden.

Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patentanmeldungen WO 01/18894 A2, DE 195 09 748, DE 195 09 749, WO 00/26982, WO 92/15121 und DE 197 57 492 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden oder aber die Menge an Starterlösung reduziert werden, da die Membran nicht mehr selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran, respektive eine Elektrode die mit einer solchen erfindungsgemäßen Polymermembran beschichtet ist, ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Weiterhin ist es auch möglich die Polymerisation der vinylhaltigen Phosphonsäure in der laminierten Membran-Elektroden-Einheit durchzuführen. Hierzu wird die Lösung auf die Elektrode aufgebracht und mit der zweiten, ggf. ebenfalls beschichteten Elektrode zusammengebracht und verpresst. Anschließend wird die Polymerisation in der laminierten Membran-Elektroden-Einheit wie vorstehend beschrieben durchgeführt.

Die Beschichtung hat eine Dicke zwischen 2 und 500 μm , vorzugsweise zwischen 5 und 300 μm , insbesondere zwischen 10 und 200 μm hat. Die ermöglicht den Einsatz in sogenannten Mikro-Brennstoffzellen, insbesondere in DMBZ-Mikrobrennstoffzellen.

Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) bis D) eine Membran gebildet und der Katalysator aufgebracht. In einer Variante kann der Katalysator vor oder zusammen mit der Starterlösung aufgebracht werden. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der

Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine beschichtete Elektrode und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen aufweist.

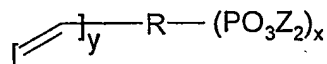
Patentansprüche

1. Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polymere erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von vinylhaltiger Phosphonsäure mit einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren, deren Estern, deren Säurehalogenide oder deren Säureanhydride, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, und/oder Mischen von vinylhaltiger Phosphonsäure mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, deren Estern, deren Säurehalogenide oder deren Säureanhydride,
 - B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
 - C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
 - D) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde erhältlich gemäß Schritt C) vorhandenen vinylhaltigen Phosphonsäure.
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan eingesetzt wird.
3. Membran gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Carbonsäuren Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterephthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-

- 4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, oder deren C1-C20-Alkyl-Ester, deren C5-C12-Aryl-Ester, deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.
4. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Carbonsäure Tricarbonsäuren, deren C1-C20-Alkyl-Ester, deren C5-C12-Aryl-Ester deren Säureanhydride oder deren Säurechloride oder Tetracarbonsäuren, deren C1-C20-Alkyl-Ester, deren C5-C12-Aryl-Ester, deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.
 5. Membran gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Carbonsäure 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (trimesic acid); 2,4,5-Benzoltricarbonsäure (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure; 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren, 3,5,3',5'-Biphenyl-tetracarbonsäuren, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure und/oder 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure eingesetzt werden.
 6. Membran gemäß 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Tricarbonsäure und/oder Tetracarbonsäuren zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol-%, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure, beträgt.
 7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Dicarbonsäuren, heteroaromatische Tricarbonsäuren und/oder heteroaromatische Tetracarbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.
 8. Membran gemäß Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, dass Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-

C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

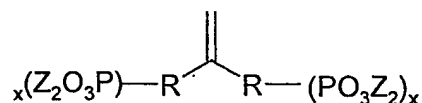
9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Diaminocarbonsäure Diaminbenzoesäure und/oder deren Mono- und Dihydrochloridderivate eingesetzt werden.
10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) und/oder Schritt B) hergestellte Mischung Verbindungen der Formel



worin

- R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

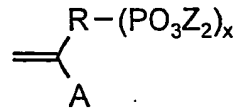
und/oder der Formel



worin

- R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet, und/oder der Formel



worin

- A eine Gruppe der Formeln COOR^2 , CN , CONR^2_2 , OR^2 und/oder R^2 darstellt,
 worin R^2 Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ , -CN, NZ_2 substituiert sein können,
- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ , -CN, NZ_2 substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet, enthält.

11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Vernetzung befähigte Monomere in Schritt D) polymerisiert werden, die mindestens 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen aufweisen.
12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation gemäß Schritt D) durch eine Substanz bewirkt wird, die zur Bildung von Radikalen befähigt ist.
13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation gemäß Schritt D) durch Bestrahlung mit IR- bzw. NIR-Licht, UV-Licht, β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen erfolgt.
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) und/oder Schritt B) erzeugte Mischung gelöstes, dispergiertes und/oder suspendiertes Polymer enthält.

15. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt C) eine Schicht mit einer Dicke von 20 und 4000 μm , vorzugsweise zwischen 30 und 3500 μm , insbesondere zwischen 50 und 3000 μm erzeugt wird.
16. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Schritt D) gebildete Membran eine Dicke zwischen 15 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 20 und 2000 μm , insbesondere zwischen 20 und 1500 μm hat.
17. Elektrode mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren, deren Estern, deren Säurehalogenide oder deren Säureanhydride, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, deren Estern, deren Säurehalogenide oder deren Säureanhydride, und mit vinylhaltiger Phosphonsäure,
 - B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
 - C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einer Elektrode,
 - D) Polymerisation der vinylhaltigen Phosphonsäure.
18. Elektrode gemäß Anspruch 17, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 3 und 2000 μm , insbesondere zwischen 5 und 1500 μm hat.
19. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.
20. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 17 oder 18 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.
21. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 19 oder 20.

22. Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymermembranen umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polymere umfassend die Schritte
- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren, deren Estern, deren Säurehalogenide oder deren Säureanhydride, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, deren Estern, deren Säurehalogenide oder deren Säureanhydride, und mit vinylhaltiger Phosphonsäure,
 - B) Erwärmen der Mischung erhärtlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
 - C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
 - D) Polymerisation der vinylhaltigen Phosphonsäure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/ 03/08461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M8/10 C08J5/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01M C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 224 908 A (EDUARD DUCH ET AL) 21 December 1965 (1965-12-21) column 1, line 18 - line 27 column 2, line 65 - column 3, line 65	1-22
A	US 2002/045085 A1 (FORMATO RICHARD M ET AL) 18 April 2002 (2002-04-18) paragraph '0047! paragraph '0055! paragraph '0059! - paragraph '0064!	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 2003

Date of mailing of the international search report

12/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/JP93/08461

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3224908	A	21-12-1965	DE 1182926 B CH 471879 A DK 108116 C FR 80283 E GB 954566 A LU 40515 A1 NL 268724 A SE 303955 B	03-12-1964 30-04-1969 04-09-1967 05-04-1963 08-04-1964 17-10-1961 09-09-1968
US 2002045085	A1	18-04-2002	US 6248469 B1 AU 2341500 A CA 2342237 A1 EP 1116292 A2 JP 2003528420 T WO 0022684 A2 AU 9210198 A CA 2300934 A1 EP 1021296 A1 JP 2001514431 T WO 9910165 A1	19-06-2001 01-05-2000 20-04-2000 18-07-2001 24-09-2003 20-04-2000 16-03-1999 04-03-1999 26-07-2000 11-09-2001 04-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/08461

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M8/10 C08J5/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 224 908 A (EDUARD DUCH ET AL) 21. Dezember 1965 (1965-12-21) Spalte 1, Zeile 18 - Zeile 27 Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 65 ---	1-22
A	US 2002/045085 A1 (FORMATO RICHARD M ET AL) 18. April 2002 (2002-04-18) Absatz '0047! Absatz '0055! Absatz '0059! - Absatz '0064! -----	1-22

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Götz, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 03/08461

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3224908 A	21-12-1965	DE 1182926 B	03-12-1964
		CH 471879 A	30-04-1969
		DK 108116 C	04-09-1967
		FR 80283 E	05-04-1963
		GB 954566 A	08-04-1964
		LU 40515 A1	17-10-1961
		NL 268724 A	
		SE 303955 B	09-09-1968
US 2002045085 A1	18-04-2002	US 6248469 B1	19-06-2001
		AU 2341500 A	01-05-2000
		CA 2342237 A1	20-04-2000
		EP 1116292 A2	18-07-2001
		JP 2003528420 T	24-09-2003
		WO 0022684 A2	20-04-2000
		AU 9210198 A	16-03-1999
		CA 2300934 A1	04-03-1999
		EP 1021296 A1	26-07-2000
		JP 2001514431 T	11-09-2001
		WO 9910165 A1	04-03-1999